

亚硫酸钠的抗氧化本征动力学

张文峰^{1,2}, 黄张根¹, 侯亚芹¹, 韩小金¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了提高干法一体化脱硫脱硝技术的竞争性, 将燃煤烟气硫硝过程产生的高浓度 SO_2 资源化制备高附加值的亚硫酸钠, 用 inhibition power (IP) 量化评价了不同抗氧化剂的抗氧化效果, 发现在制备亚硫酸钠时加入抗坏血酸具有较高的抗氧化性能, 研究了 Na_2SO_3 浓度、抗坏血酸浓度、温度、pH 值及其他组分 (如 CO_3^{2-} 、 Hg^{2+} 等) 对氧化速率的影响, 系统研究了其抗氧化本征动力学。结果表明: 相比于其他抗氧化剂, 在抗坏血酸作用下亚硫酸钠的氧化出现了长达 90 min 的诱导期, 其 IP 值为 7.54×10^8 , 远高于其他抗氧化剂; 低 pH 值时, 抗氧化效果较好; CO_3^{2-} 和 Hg^{2+} 均会减弱抗氧化效果。

关键词: 亚硫酸钠; 抗氧化; 动力学; 硫再生; 抗坏血酸

中图分类号: TQ013.2 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2018)01-0132-04

Intrinsic kinetics study of sodium sulfite oxidation inhibition

ZHANG Wenfeng^{1,2}, HUANG Zhanggen¹, HOU Yaqin¹, HAN Xiaojin¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to improve the competitiveness of the dry-integrated desulfurization and denitrification technology, high-concentration SO_2 generated from sulfur and flue gas from coal-fired flue gas was utilized to prepare high-value added sodium sulfite. Kinetic model was used to evaluate the inhibiting effect of different inhibitors valued by Inhibition Power (IP). It was found that the stronger oxidation inhibition effect was brought by adding ascorbic acid during sodium sulfite preparation process. Effects of different factors, including sodium sulfite concentration, ascorbic acid concentration, reaction temperature, pH value, carbonate ions and mercury ions, on sodium sulfite oxidation rate was investigated. The results show that ascorbic acid is a powerful inhibitor. The induction time lasts 90 minutes during the oxidation process in the presence of ascorbic acid and its IP is 7.54×10^8 , higher than other inhibitors. Lower pH is benefit to the oxidation inhibition and carbonate ions and mercury ions can weaken the inhibiting effect.

Key words: sodium sulfite; oxidation inhibition; intrinsic kinetics; sulfur regeneration; ascorbic acid

0 引言

煤炭中普遍含有硫元素, 燃烧生成 SO_2 ^[1]。 SO_2 是大气污染物, 是酸雨和雾霾的重要成因之一。为了控制 SO_2 排放, 燃煤烟气脱硫方法和设施不断改进和发展。目前以石灰石-石膏法为代表的湿法脱硫技术应用广泛^[2-3], 但该方法存在耗水量大、副产物再利用难等缺点。干法脱硫是现今发展比较突出

的技术, 主要利用活性炭吸附烟气中的 SO_2 达到脱硫目的, 具有脱硫剂可再生、吸附的 SO_2 便于回收利用等优点。侯亚芹等^[4]研发的烟气多种污染物干法脱除技术是利用炭基催化剂一体化脱除硫硝汞的新技术, 已成功工业示范及应用; 催化剂热再生会产生含高浓度 SO_2 的再生气, 实现再生气的高效资源化利用对完善该技术具有重要意义。传统方法是将 SO_2 制成硫酸或硫磺, 但经济价值较低, 市场需求

收稿日期: 2017-11-01; 责任编辑: 李柏熹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2018.01.023

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2017YFC0210203-1); 山西省自然科学基金资助项目 (201701D21128)

作者简介: 张文峰 (1992—), 男, 山西汾阳人, 硕士研究生, 从事硫资源化研究工作。E-mail: wlweb1@126.com。通讯作者: 韩小金, 副研究员, E-mail: hanxj@sxicc.ac.cn

引用格式: 张文峰, 黄张根, 侯亚芹, 等. 亚硫酸钠的抗氧化本征动力学[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(1): 132-135, 141.

ZHANG Wenfeng, HUANG Zhanggen, HOU Yaqin, et al. Intrinsic kinetics study of sodium sulfite oxidation inhibition[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1): 132-135, 141.

受区域性影响较大,且硫酸难以贮存和运输;而利用SO₂生产亚硫酸钠及其衍生品则可以避免二次污染,实现良好的经济效益^[5]。

Na₂SO₃及其衍生品在液相中易与O₂反应生成Na₂SO₄,为了保证产品的品质,采用高效抗氧化剂是实现硫资源化技术的关键。近年来,抑制亚硫酸盐氧化的动力学研究对湿法脱硫^[6-9]、食品工业^[10]、机动车尾气排放^[11]、大气化学^[12-13]以及无机盐生产具有重要意义。该氧化过程被证明是自由基链反应^[14-15]。抗坏血酸(VC)是一种酸性己糖衍生物,其烯醇式结构有很高的反应活性,可作为有效的自由基清除剂。Wang等^[16]将VC作为添加剂,在氧化镁脱硫系统中抑制硫酸镁的生成作了宏观动力学研究,表明VC在抑制亚硫酸镁的氧化方面效果突出,但鲜有将VC应用在无机盐生产和抑制氧化的本征动力学研究。本文研究了在VC作用下Na₂SO₃氧化的本征动力学以及不同因素对反应的影响。

1 试验

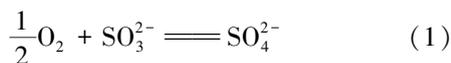
1.1 试剂与仪器

试剂:无水亚硫酸钠(天津市风船化学试剂科技有限公司);抗坏血酸(天津市光复科技发展有限公司);无水碳酸钠、甲酸、对苯二酚、对苯二胺、无水乙醇(天津市科密欧化学试剂有限公司);硝酸汞(铜川红星化学试剂厂)。试剂均为分析纯。

仪器:HI9146型溶氧仪、SMDJ-0510型恒温磁力搅拌器、PHB-4型便携式pH计。

1.2 试验方法

试验以500 mL具塞棕色广口瓶为反应器,反应器置于恒温水浴锅中(图1),搅拌速度为150 r/min。向反应器中加入定量的去离子水,向其鼓入空气直至水中溶解氧达到饱和状态,之后依次加入一定浓度的VC溶液、Na₂SO₃溶液及其他反应物。整个反应在密闭条件下进行。反应方程式为



根据化学计量学,通过测量水中溶解氧的消耗速率计算出亚硫酸钠的氧化速率。取起始反应速率作为标准反应速率。

2 试验结果与讨论

2.1 不同抗氧化剂的比较

在20℃、Na₂SO₃浓度4 mmol/L条件下,考察

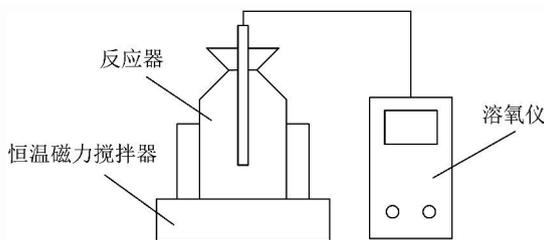
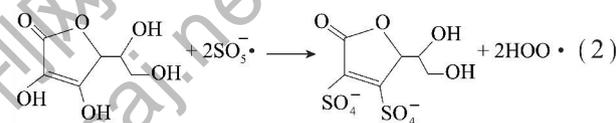


图1 试验装置

Fig. 1 Experimental apparatus

了6种典型抗氧化剂对Na₂SO₃氧化的抑制效果,甲酸、Na₂S₂O₃和乙醇的浓度均为20 μmol/L,VC、对苯二酚和对苯二胺的浓度均为1 μmol/L。

不同抗氧化剂下溶解氧量与时间的关系如图2所示。可见Na₂S₂O₃和乙醇的抗氧化效果不佳,而在VC作用下,Na₂SO₃的氧化出现了约90 min的诱导期,且氧化速率最慢,说明抗氧化效果好。VC在溶液中发生的反应为



该反应消耗了自由基,阻断链增长,减缓氧化速率。该反应在试验时间内产生的自由基(如羟基自由基)没有明显的积累效应,不足以产生动力学影响。

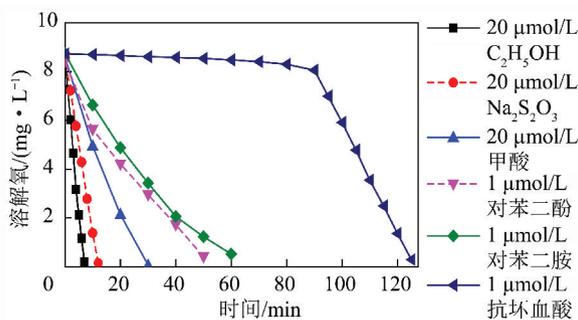


图2 不同抑制剂对氧化速率的影响

Fig. 2 Effect of the presence of different inhibitors on oxidation rate of sodium sulfite

2.2 Na₂SO₃与VC浓度对氧化速率的影响

在20℃、VC浓度1 μmol/L条件下,研究了Na₂SO₃浓度对氧化速率的影响,如图3(a)所示。随着Na₂SO₃浓度的升高,氧化速率加快,但诱导期没有发生明显变化。在20℃、Na₂SO₃浓度4 mmol/L条件下考察了VC浓度对氧化速率的影响,如图3(b)所示。随着VC浓度的升高,诱导期增长,氧化速率变慢,说明试验条件下诱导期的长短与

Na_2SO_3 浓度无关,与 VC 浓度呈正相关。

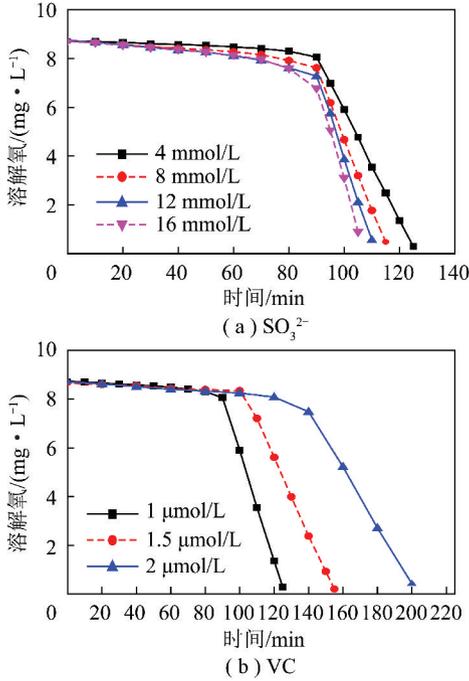


图3 Na_2SO_3 与 VC 浓度对氧化速率的影响

Fig.3 Effect of sodium sulfite and ascorbic acid concentration on the oxidation rate of sodium sulfite

2.3 温度和 pH 值对氧化速率的影响

Na_2SO_3 的氧化速率受温度影响很大, Na_2SO_3 浓度为 4 mmol/L、VC 浓度为 1 $\mu\text{mol/L}$ 条件下, 分别考察了 30、40、50 $^\circ\text{C}$ 下 Na_2SO_3 的氧化速率, 如图 4(a) 所示。随温度升高, 诱导期缩短, 氧化速率上升。根据阿伦尼乌斯方程计算得到该反应的表现活化能为 49.27 kJ/mol。

在 20 $^\circ\text{C}$ 、 Na_2SO_3 浓度为 4 mmol/L、VC 浓度为 1 $\mu\text{mol/L}$ 条件下, 分别考察了 pH=10、11、12 的氧化速率, 如图 4(b) 所示。随 pH 值增大, 氧化速率增大。VC 的二级电离常数 $\text{pK}_{\text{a}2} = 11.75$, 随 pH 值增大, 烯醇式结构上的羟基去质子化, VC 更多的以二元酸根形式存在, 该形式下的 VC 与自由基的反应活性降低, 造成抑制效果下降。因此, 在实际生产中要控制吸收液 $\text{pH} \leq 11$ 。

2.4 CO_3^{2-} 和 Hg^{2+} 对氧化速率的影响

炭基催化剂的再生气中含有较高浓度的 CO_2 和脱附的 Hg^{2+} 。在 20 $^\circ\text{C}$ 、 Na_2SO_3 浓度为 4 mmol/L、VC 浓度为 1 $\mu\text{mol/L}$ 条件下, 考察了 CO_3^{2-} 浓度为 0.2、0.4、0.8 mmol/L 时 Na_2SO_3 的氧化速率, 如图 5(a) 所示。 CO_3^{2-} 促进了氧化过程的可能原因^[17]为

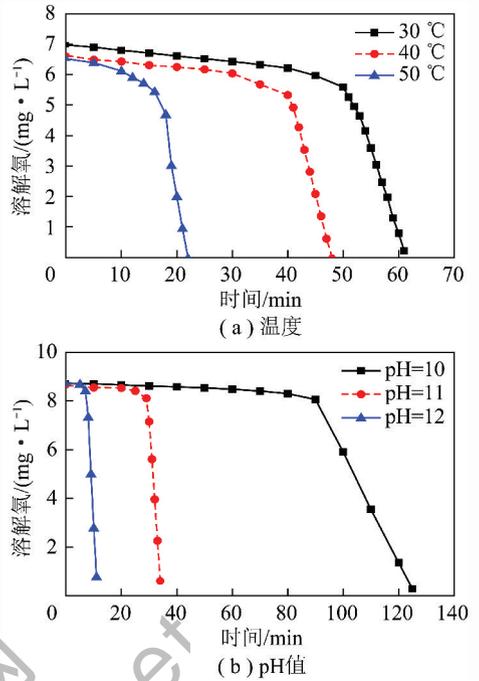


图4 温度与 pH 值对氧化速率的影响

Fig.4 Effect of temperature and pH on the oxidation rate of sodium sulfite

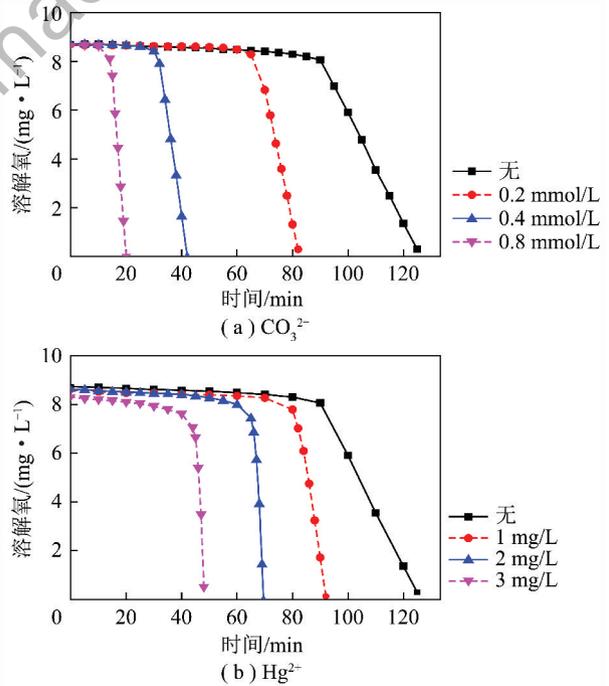
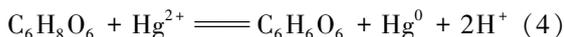


图5 CO_3^{2-} 和 Hg^{2+} 对氧化速率的影响

Fig.5 Effect of carbonate ions and mercury ions on the oxidation rate of sodium sulfite

新生成的碳酸根自由基开启了新的链反应途径, 增加了链长度, 从而加速氧化反应的进行, 削弱了抗氧化效果。

在 20 ℃、Na₂SO₃ 浓度为 4 mmol/L, VC 浓度为 1 μmol/L 条件下,考察了 Hg²⁺ 浓度为 1、2、3 mg/L 时 Na₂SO₃ 的氧化速率,如图 5(b)所示。随 Hg²⁺ 浓度升高,诱导期变短,氧化速率加快。Hg²⁺ 与 VC 在溶液中发生反应^[18]为



反应(4)会消耗部分 VC,导致抗氧化效果变差,氧化速率增大。同时该反应还伴随 Hg⁰ 的生成, Hg⁰ 易挥发溢出,造成二次污染,所以在实际生产中应对再生气预处理,减少再生气中的 Hg²⁺,保证产品的品质与生产安全,防止二次污染。

2.5 抗坏血酸抑制效果的评价

Backstrom 首次提出 Na₂SO₃ 在液相中的氧化过程遵循自由基链反应机理^[14],发现醇类和酚类对亚硫酸盐氧化过程有抑制作用。Dhayal 等^[13]通过推导与试验,得到普适性强的抗氧化动力学公式为

$$k_{obs} = \frac{k_0}{1 + B[inh]} \quad (5)$$

$$B = \frac{\alpha k_{inh}}{k_M [M^{n+}]} \quad (6)$$

式中, k_{obs} 为有抗氧化剂时 Na₂SO₃ 氧化的表观反应速率常数; k_0 为无抗氧化剂时 Na₂SO₃ 的反应速率常数; α 为 SO₄⁻ · 与 SO₅⁻ · 浓度的比值; k_{inh} 为抗氧化剂与硫氧自由基的反应速率常数; $[inh]$ 为抗氧化剂浓度; $[M^{n+}]$ 为金属离子浓度; k_M 为链起始反应的反应速率常数; B 等同 inhibition power(IP),取 $k_0 = 2.083 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

利用式(5)计算得到各抗氧化剂的 IP 值见表 1。VC 的 IP 值远大于其他抗氧化剂,是现用抗氧化剂对苯二胺的 20 倍以上,表明其抑制 Na₂SO₃ 氧化的优异性能。从成本考虑,达到相同氧化效果,对苯二胺的成本约是使用 VC 的 25 倍,VC 优势明显。

表 1 20 ℃ 下不同抗氧化剂的 IP 值

Table 1 IP value of different inhibitors in 20 ℃

抗氧 化剂	抗氧化剂浓度/ (μmol · L ⁻¹)	Na ₂ SO ₃ 浓度/ (mmol · L ⁻¹)	k_{obs} / 10 ⁻⁵ s ⁻¹	IP/ 10 ⁵ mol ⁻¹
乙醇	20	4	34.375	2.530
Na ₂ S ₂ O ₃	20	4	17.447	5.691
甲酸	20	4	10.312	9.599
对苯二酚	1	4	8.072	248.023
对苯二胺	1	4	5.781	350.302
VC	5	200	0.055	7 543.962

3 结 论

1) VC 对 Na₂SO₃ 在液相中的氧化表现出极强的抑制作用,氧化过程出现了约为 90 min 的诱导期。反应表观活化能为 49.27 kJ/mol, VC 的 IP 值为 7.54 × 10⁸,远大于其他抗氧化剂。

2) 随着 pH 值从 10 升到 12, VC 去质子化,以二元酸根的形式存在,其反应活性下降,抑制效果变差,因此实际生产过程中要严格控制吸收液 pH 值。

3) 再生气中的 CO₃²⁻ 和 Hg²⁺ 能够削弱 VC 的抗氧化效果。CO₃²⁻ 开启了新的链反应途径,增加了链长度; Hg²⁺ 消耗了部分 VC,使得抗氧化效果下降。因此,再生气中的 CO₂ 和 Hg²⁺ 应在硫资源化制备 Na₂SO₃ 的预处理阶段去除。

参考文献 (References):

[1] 袁鉴. 煤炭脱硫技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(4): 99-103.
YUAN Jian. Research progress of coal desulfurization [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4): 99-103.

[2] 苗强. 燃煤脱硫技术研究现状及发展趋势[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 59-63.
MIAO Qiang. Research status and progress of steam coal desulfurization technologies [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 59-63.

[3] VALLE - ZERMENO R, FORMOSA J, CHIMENOS J M. Wet flue gas desulfurization using alkaline agents [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2015, 31(4): 303-327.

[4] 侯亚芹, 黄张根, 马建蓉. V₂O₅/ACF 催化剂用于烟气低温脱硝的研究[J]. 环境化学, 2009, 28(1): 26-30.
HOU Yaqin, HUANG Zhanggen, MA Jianrong. Study on the activities of V₂O₅/ACF catalysts for the catalytic reduction of NO at low temperature [J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(1): 26-30.

[5] 耿斌, 丁小兵, 朱学文, 等. 高纯无水亚硫酸钠生产工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2014, 46(3): 54-56.
GENG Bin, DING Xiaobing, ZHU Xuewen, et al. New process for high purity anhydrous sodium sulfite production [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(3): 54-56.

[6] CHEN M, DENG X, HE F. Study on the kinetics of S(IV) oxidation in the basic aluminum sulfate wet flue gas desulfurization process [J]. RSC Advances, 2017, 62(7): 39341-39348.

[7] CHEN M, DENG X H, HE F G. Removal of SO₂ from flue gas using basic aluminum sulfate solution with the byproduct oxidation inhibition by ethylene glycol [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(2): 1183-1191.

[8] SHEN Z, CHEN X, TONG M, et al. Studies on magnesium-based wet flue gas desulfurization process with oxidation inhibition of the byproduct [J]. Fuel, 2013, 105(1): 578-584.

- [11] 李春启. 水热处理制备高浓度褐煤水煤浆技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(1): 36-41.
LI Chunqi. Research progress and industrialization prospect of high concentration lignite water slurry prepared by hydrothermal treatment[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(1): 36-41.
- [12] 王美健, 杜美利. 煤基聚苯胺复合材料的导电性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2006, 18(6): 5-7.
WANG Meijian, DU Meili. Study on electrical conductivity of coal-based polyaniline composite[J]. Modern Plastic Processing Applications, 2006, 18(6): 5-7.
- [13] 刘转年, 王艺, 陈龙, 等. 不同变质程度超微煤粉对重金属离子的吸附性能研究[J]. 化工进展, 2015, 34(8): 3173-3178.
LIU Zhuannian, WANG Yi, CHEN Long, et al. Adsorption of heavy metal ions by different ultrafine coal powders[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(8): 3173-3178.
- [14] UNAL N I, MERTDINC S, HAYKIRI-ACMA H, et al. Comparison of the fuel properties and the combustion behavior of PET bottle caps with lignite[J]. Energy Procedia, 2017, 136: 22-26.
- [15] RATH S S, SINGH S, RAO D S, et al. Adsorption of heavy metals on a complex Al-Si-O bearing mineral system; Insights from theory and experiments[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 186: 28-38.
- [16] HUANG Zhihui, LI Yuzhen, CHEN Wenjun, et al. Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 202: 266-276.
- [17] BORAH L, GOSWAMI M, PHUKAN P, et al. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste; Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(2): 1018-1028.
- [18] AKRAM M, BHATTI H N, IQBAL M, et al. Biocomposite efficiency for Cr(VI) adsorption; Kinetic, equilibrium and thermodynamics studies[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 400-411.

(上接第 135 页)

- [9] WANG L D, MA Y L, HAO J M, et al. Mechanism and kinetics of sulfite oxidation in the presence of ethanol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(9): 4307-4311.
- [10] DANILEWICZ J C. Reaction of oxygen and sulfite in wine[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 2016, 67(1): 13-17.
- [11] MEENA V K, DHAYAL Y, SAXENA D, et al. The influence of diesel-truck exhaust particles on the kinetics of the atmospheric oxidation of dissolved sulfur dioxide by oxygen[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23(17): 17380-17392.
- [12] DHAYAL Y, CHANDEL C P S, GUPTA K S. The influence of hydroxyl volatile organic compounds on the oxidation of aqueous sulfur dioxide by oxygen[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2014, 21(13): 7805-7817.
- [13] DHAYAL Y, MEENA V K, BUGALIA S, et al. The inhibition of atmospheric aqueous phase autoxidation of sulfur dioxide by volatile organic compounds; Benzene, toluene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, n-hexane and dichloromethane[J]. Journal of the Indian Chemical Society, 2017, 94(5): 551-557.
- [14] ALYNEA H N, BACKSTROM H L J. The inhibitive action of alcohols on the oxidation of sodium sulfite[J]. Journal of the American Chemical Society, 1929, 51(1): 90-109.
- [15] NETA P, HUIE R E. Free-radical chemistry of sulfite[J]. Environmental Health Perspectives, 1985, 64(6): 209-217.
- [16] WANG L D, MA Y L, ZHANG W D, et al. Macrokinetics of magnesium sulfite oxidation inhibited by ascorbic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 258/259(6): 61-69.
- [17] DOGLIOTTI L, HAYON E. Flash photolysis of per[oxydi]sulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1967, 71(8): 2511-2516.
- [18] WANG Q F, LIU Y, WANG H Q, et al. Mercury re-emission behaviors in magnesium-based wet flue gas desulfurization process; The effects of oxidation inhibitors[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(4): 2610-2615.